Die elektrochemische Oxydation von Pseudocumol, Xylonitril und Pinen

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt
der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Guido Schetty
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1937

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546702_0103

Die elektrochemische Oxydation von Pseudocumol, Xylonitril und Pinen

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt
der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Guido Schetty
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1937

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 1. Juni 1937.

Prof. Dr. *H. Zickendraht*,
Dekan.

Herrn *Guido Schetty* wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 1. Juni 1937 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Die elektrochemische Oxydation von Pseudocumol, Xylonitril und Pinen

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut (Anorg. Anstalt) der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

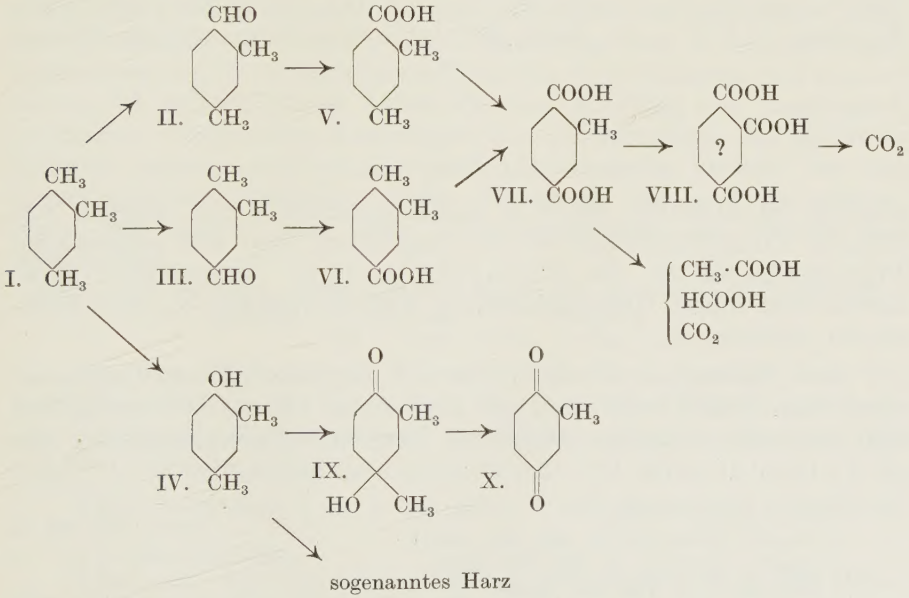
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XX, Fasciculus Primus, Tertius und Quintus, 1937.

Die elektrochemische Oxydation von Pseudocumol (1, 2, 4-Trimethyl-benzol).

1. Einleitung.

Aus Pseudocumol (1, 2, 4-Trimethyl-benzol) I erhielten *H. D. Law* und *F. M. Perkin*[1]) durch elektrochemische Oxydation ein Gemisch von Dimethyl-benzaldehyden, das sie nicht zu trennen und zu identifizieren vermochten. Eine genaue Untersuchung hat nun gezeigt, dass hier, wie in den bisher von uns geprüften Fällen, eine grosse Mannigfaltigkeit der verschiedensten Stoffe durch Seitenkettenoxydation und durch Kernhydroxylierung entsteht, die wir übersichtlich an die Spitze stellen:



[1]) Faraday Lecture, Faraday **I**, 31 (1904); vgl. Soc. **91**, 236 (1907).

2. *Versuchsanordnung.*

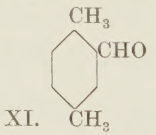
Als Gefäss und Anode diente der früher beschriebene[1]) Bleitopf, der mit 120 g Pseudocumol (Sdp. 160—170°), 450 cm³ 0,5-n. Schwefelsäure und 48 cm³ einer 5-proz. Lösung des Netzmittels „Invadin B" der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel beschickt wurde, während der rasch laufende zentrale Zinnrührer als Kathode diente. Der Stromstärke von 6,8 Amp. entspricht bei einer benetzten Anodenoberfläche von 280 cm² eine Stromdichte von 0,024 Amp./cm². Die höchsten Ausbeuten lieferte eine Strommenge von 16 Faraday für 1 Mol C_9H_{12}.

3. *Die Aldehyde.*

Die braungefärbte Pseudocumolschicht wurde vom gelben wässrigen Elektrolyten getrennt und viermal mit je 5 cm³ Natriumbisulfitlösung durchgeschüttelt. Die in Lösung erhaltene Aldehydbisulfitverbindung wurde mit Natriumcarbonat zersetzt und die freien Aldehyde mit Wasserdampf übergetrieben. Das trübe Destillat wurde mit Semicarbazid-hydrochlorid und Kaliumacetat versetzt; das so gewonnene rohe Semicarbazongemisch schmolz bei 195—199° und nach dem Umkrystallisieren bei 216°.

4,879; 2,393 mg Subst. gaben 0,9022; 0,4596 cm³ N_2 (16°, 747 mm; 19,5°, 747 mm)
$C_{10}H_{13}ON_3$ Ber. N 21,99 Gef. N 21,47; 22,03%

Eine Trennung des Gemisches in die einzelnen Bestandteile — es kommen in Betracht die Semicarbazone des 2,4-Dimethyl-benzaldehyds (m-Xylylaldehyds) II, Smp. 225—227°[2]), des 3,4-Dimethyl-benzaldehyds (o-Xylylaldehyds) III, Smp. 227 bis 228°[3]), und des 2,5-Dimethyl-benzaldehyds (p-Xylylaldehyds), XI, Smp. 217°[4]) — ist durch Krystallisation nicht möglich. Darum



XI.

wurden die Aldehyde aus den Semicarbazonen durch Kochen mit 15-proz. Oxalsäurelösung wieder freigemacht und mit essigsaurem Phenylhydrazin in die Phenylhydrazone verwandelt. Diese liessen sich durch Umkrystallisieren aus Petroläther in zwei Fraktionen trennen.

Der Schmelzpunkt des schwerer löslichen Phenylhydrazons stieg beim Umkrystallisieren aus Petroläther bis auf 86°; es handelt sich um das hellgelbe Blättchen bildende Phenylhydrazon des m-Xylylaldehyds II[5]) (2,4-Dimethyl-benzaldehyd).

[1]) Helv. **18**, 832 (1935).
[2]) *Auwers, Hessenland*, A. **352**, 284 (1907).
[3]) *Auwers, Koeckritz*, A. **352**, 303 (1907).
[4]) *Savariou*, C. r. **146**, 298 (1908).
[5]) Smp. 84—85,5°, *E. P. Harding, E. Cohen*, Am. Soc. **23**, 599 (1901); 86°, *Bayer & Co.*, D.R.P. 98706, C. **1898**, II. 952; 88°, *L. Gattermann*, A. **347**, 372 (1906).

4,180; 4,060 mg Subst. gaben 12,215; 11,885 mg CO_2 und 2,765; 2,715 mg H_2O
4,010; 4,795 mg Subst. gaben 0,4483; 0,5375 cm³ N_2 (12°, 703 mm)

$C_{15}H_{16}N_2$	Ber. C 80,31	H 7,19	N 12,50%
	Gef. „ 79,70; 79,84	„ 7,40; 7,48	„ 12,39; 12,42%

Aus den Mutterlaugen gewannen wir ein isomeres Phenylhydrazon, das aus einem Gemisch von 1 Teil Petroläther und 5 Teilen Essigester ebenfalls in hellgelben Blättchen vom Smp. 89,5—90,5°[1]) herauskam; es ist das Phenylhydrazon des o-Xylylaldehyds III (3,4-Dimethyl-benzaldehyd).

4,085; 4,625 mg Subst. gaben 12,005; 13,590 mg CO_2 und 2,690; 3,105 mg H_2O
3,238; 3,418 mg Subst. gaben 0,3730; 0,3900 cm³ N_2 (22,5°, 734 mm; 21°, 733 mm)

$C_{15}H_{16}N_2$	Ber. C 80,31	H 7,19	N 12,50%
	Gef. „ 80,15; 80,14	„ 7,37; 7,51	„ 12,85; 12,78%

Ein Rest von Aldehyden wurde aus den höher siedenden Anteilen des zurückgewonnenen Pseudocumols durch Behandlung mit Semicarbazid-hydrochlorid und Kaliumacetat gewonnen.

4. Die Säuren.

Das mit Natriumbisulfit behandelte Pseudocumol wurde mit dem Ätherextrakt des wässrigen Elektrolyten zusammen mit Wasserdampf destilliert, solange noch saure Reaktion im Destillat auftrat; das mit übergegangene Pseudocumol wurde abgetrennt und mit dem Ätherauszug der wässrigen Schicht vereinigt. Aus dieser ätherischen Lösung wurden durch Schütteln mit Bicarbonatlösung die flüchtigen Säuren gewonnen, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Smp. 105—106,5° zeigten, der durch Sublimation auf 108,5° stieg. Zur Trennung der vorliegenden Isomeren, der 2,4-Dimethylbenzoesäure V (m-Xylylsäure) und der 3,4-Dimethyl-benzoesäure VI (o-Xylylsäure) diente die von *R. Fittig* und *Laubinger*[2]) entdeckte verschiedene Löslichkeit der Calciumsalze; das schwerer lösliche, zuerst auskrystallisierende Calciumsalz lieferte bei der Zersetzung mit Salzsäure weisse Nädelchen von o-Xylylsäure, Smp. 162—164°[3]) nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und Sublimieren.

4,300; 4,295 mg Subst. gaben 11,415; 11,375 mg CO_2 und 2,705; 2,705 mg H_2O

$C_9H_{10}O_2$	Ber. C 71,96	H 6,72%
	Gef. „ 72,40; 72,23	„ 7,04; 7,05%

Aus den Mutterlaugen des schwer löslichen Calciumsalzes fiel beim Ansäuern m-Xylylsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure und nach Sublimation im Vakuum bei 125,5°[4]) schmolz.

[1]) Smp. 90,5°, *Bayer & Co.*, D.R.P. 98706, C. **1898**, II, 952; 96°, *L. Gattermann*, A. **347**, 369 (1906).

[2]) A. **151**, 269 (1869).

[3]) Smp. 164°, *Fittig* und *Laubinger*, loc. cit.; 164°, *Jacobsen*, B. **17**, 2374 (1884); 166°, *Lellmann* und *Benz*, B. **24**, 2115 (1891).

[4]) Smp. 125—126°, *Jacobsen*, B. **11**, 18 (1878); 126°, *Fittig, Laubinger*, loc. cit.; *Bentley, Perkin*, Soc. **71**, 166 (1897); 127°, *Böeseken*, R. **26**, 287 (1907).

3,895; 3,890; 3,110 mg Subst. gaben 10,200; 10,200; 8,185 mg CO_2 und 2,315; 2,365; 1,850 mg H_2O

$C_9H_{10}O_2$ Ber. C 71,96 H 6,72%
Gef. „ 71,43; 71,51; 71,78 „ 6,65; 6,80; 6,66%

Ausser den beiden einbasischen aromatischen Säuren sind auch zwei einfache Fettsäuren vorhanden, die durch Abbau entstanden sind, nämlich Essigsäure und Ameisensäure.

Um sie nachzuweisen, wurde in besonderen Versuchen der wässrige Elektrolyt mit Soda alkalisiert und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Die Salzmasse, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und destilliert, gab in den ersten übergehenden Anteilen kräftige Reaktion auf Essigsäure durch Blaufärbung ihres basischen Lanthansalzes mit Jod[1]); andrerseits war nach Reduktion mit Magnesiumpulver Formaldehyd durch Rotfärbung von fuchsinschwefliger Säure deutlich nachweisbar, wodurch das Vorliegen von Ameisensäure[2]) belegt ist.

In der Oxydationsflüssigkeit stecken aber auch noch nichtflüchtige zweibasische Säuren, von denen Methyl-terephtalsäure VII sicher erkannt wurde. Man findet sie wegen ihrer Schwerlöslichkeit im Bodensatz des Elektrolyten, neben Bleisulfat; beim Behandeln mit einer 30° warmen Natriumcarbonatlösung löst sich die Methyl-terephtalsäure auf und fällt dann beim Ansäuern aus.

Wenn man unmittelbar nach Beendigung der Elektrolyse die Pseudocumolschicht mit Sodalösung schüttelt, so färbt sich diese dunkelbraun und scheidet beim Zusatz von Salzsäure unter Eiskühlung ein braunes harzähnliches Gemisch aus, das bei der Behandlung mit Äther einen weiteren Teil Methyl-terephtalsäure in Form eines dunklen sandigen Pulvers hinterlässt; beim wiederholten Waschen mit Petroläther wird das Präparat bedeutend heller. Man krystallisiert aus Eisessig und sublimiert schliesslich im Vakuum, wodurch weisse Nädelchen vom Smp. 318—330°[3]) und von grosser Schwerlöslichkeit erhalten werden. Der Körper ist auch schwer verbrennbar und gibt erst beim Zumischen von Kupferoxydpulver brauchbare Kohlenstoffwerte.

3,931; 4,216 mg Subst. gaben 8,575; 9,205 mg CO_2 und 1,560; 1,695 mg H_2O
13,215 mg Subst. verbrauchten 1,441 cm³ 0,1-n. NaOH.

$C_9H_8O_4$ Ber. C 59,98 H 4,48% Äquiv.-Gew. 90,03
Gef. „ 59,49; 59,55 „ 4,44; 4,50% „ 91,7

Wenn man, wie oben bei den Xylylsäuren beschrieben wurde, den Elektrolyten einer längeren Destillation mit Wasserdampf unterwirft, und die im Kolben zurückbleibende Lösung nach Entfernung des Harzklumpens (s. u.) im Vakuum einengt, dann kräftig ansäuert und mit Äther extrahiert, so erhält man ein zunächst braunes amorphes Produkt, das nach Behandlung mit Tierkohle und nach dem Krystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther Kryställchen vom unscharfen Smp. 211—218° liefert; es liegt möglicherweise Trimellitsäure VIII vor[4]).

[1]) *D. Krüger* und *E. Tschirch*, B. **62**, 2776 (1929).
[2]) *H. J. H. Fenton* und *H. A. Sitton*, C. **1908**, I, 1379.
[3]) *Fittig* und *Laubinger*, A. **151**, 269 (1869).
[4]) Smp. 218°, *Schreder*, A. **172**, 94 (1874); *Rée*, A. **233**, 230 (1904).

5. Die Phenole und Chinone.

Der erwähnte harzähnliche Klumpen, der nach der Destillation mit Wasserdampf zurückbleibt und von dem auch ein Teil im zurückgewonnenen Pseudocumol steckt, ist in Natronlauge löslich und verrät dadurch seinen Phenolcharakter. Doch besteht das Harz aus einem kaum entwirrbaren Gemisch hochmolekularer Kondensationsprodukte. Der Ausgangsstoff ist aber das asymmetrische Xylenol IV, dessen Isolierung neben der von Toluchinon X auf folgende Weise gelingt.

Die abgehobene Pseudocumolschicht samt einem dem Elektrolyten mit Äther entzogenen Rest werden mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Pseudocumol ist infolge der Gegenwart von Toluchinon X stark gelb; es wird mit einigen cm^3 Eisessig und etwas Zinkstaub am Rückfluss erwärmt und entfärbt sich dabei im Verlauf einer Stunde. Nun wird von neuem mit Wasserdampf destilliert; dabei geht das asymmetrische Xylenol = 4-Oxy-1,3-dimethylbenzol IV über, während das nicht flüchtige Toluhydrochinon zurückbleibt.

Das Xylenol wird in Äther aufgenommen, durch Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung von Essigsäure befreit, und dann mit Natronlauge dem Äther entzogen; beim Ansäuern fällt es in Form hellgelber Tröpfchen von kresolartigem Geruch aus. In alkoholischer Lösung gibt es mit Eisen(III)chlorid eine dunkelolivgrüne Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser bläulich wird[1]).

Der Carbanilsäure-ester[2]) des asymmetrischen Xylenols schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform + Petroläther bei 111,8—112,2°; weisse Nadeln.

4,045; 4,095 mg Subst. gaben 11,180; 11,305 mg CO_2 und 2,370; 2,445 mg H_2O
4,890; 4,600 mg Subst. gaben 0,2651; 0,2504 cm^3 N_2 (17°, 701 mm)

$C_{15}H_{15}O_2N$ Ber. C 74,65 H 6,27 N 5,81%
Gef. „ 75,38; 75,29 „ 6,56; 6,68 „ 5,88; 5,91%

Das mit α-Naphtyl-isocyanat dargestellte α-Naphtyl-urethan des asymmetrischen Xylenols[3]) = α-Naphtyl-carbamidsäure-m-xylenylester, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot COO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, seideglänzende, fettig anzufühlende Schüppchen aus Chloroform + Petroläther, schmolz in Übereinstimmung mit der Literatur bei 135—136°.

Das beim Übertreiben des asymmetrischen m-Xylenols mit Wasserdampf zurückgebliebene Toluhydrochinon wurde durch Zusatz von Eisen(III)chlorid wieder zum Toluchinon X oxydiert und als solches mit Wasserdampf übergetrieben; die gelben Tröpfchen besassen einen die Augen reizenden Geruch. Sie wurden durch Schwefeldioxyd ins Hydrochinon zurückverwandelt, das, aus Wasser

[1]) *Jacobsen*, B. **11**, 24 (1878).
[2]) *W. Steinkopf* und *Th. Höpner*, J. pr. [2] **113**, 137 (1926).
[3]) *H. E. Freund, A. F. Wirtel*, Am. Soc. **48**, 1736 (1926), Smp. 134—135°.

unter Zusatz von etwas Natriumbisulfit umkrystallisiert, bei 124,5° schmolz[1]). Er reduzierte Silbernitratlösung, erzeugte in Chlorkalklösung eine blaugrüne Färbung, die rasch braun wurde, und färbte sich mit Natronlauge vorübergehend blaugrün, dann dunkelbraun[2])[3]).

3,411; 4,271 mg Subst. gaben 8,445; 10,565 mg CO_2 und 2,015; 2,510 mg H_2O

$C_7H_8O_2$ Ber. C 67,71 H 6,50%
Gef. „ 67,52; 67,48 „ 6,61; 6,57%

Die Einschiebung der Formel des 2,4-Dimethyl-chinols IX als Zwischenglied zwischen asymm. m-Xylenol und Toluchinon scheint uns durch die Untersuchungen von *Fr. Fichter* und *Jacques Meyer*[4]) berechtigt, obschon wir das Chinol nicht gefasst haben. Jene Autoren erhielten übrigens als Endprodukt aus 2,4 Dimethyl-chinol p-Xylochinon, aber sie arbeiteten in stärker saurer, die Umlagerung des Chinols begünstigender Lösung.

6. *Die Ausbeuten.*

Die Ausbeute in allen bisher beschriebenen Stoffen ist mager; ein grosser Teil des Pseudocumols fällt dem Abbau zu Kohlendioxyd anheim, ein anderer Teil verflüchtigt sich während der mehrere Tage dauernden Elektrolyse. Durch Messung des entwickelten Kohlendioxyds, wobei der aus dem Netzmittel stammende Anteil berücksichtigt wurde, durch Titration der Essigsäure und der Ameisensäure, durch Bestimmung des unverändert entweichenden Pseudocumols am oberen Ende des Kühlers, wo die Elektrolysengase aus der sonst gasdicht abgeschlossenen Apparatur entwichen, indem dort ein Waschfläschchen mit Nitriersäure angeschlossen wurde, gelang es, folgende Bilanz eines Oxydationsversuchs aufzustellen:

Pseudocumol angewandt	120 g
Pseudocumol zurückerhalten	82 g
Pseudocumol verbraucht	38 g
davon unverändert entwichen	8,8 g
Pseudocumol oxydiert	29,2 g

Nachgewiesene und bestimmte Produkte:

59,1 g CO_2, entsprechend		18,0 g	Pseudocumol
0,26 g Xylylaldehyde 0,22 g Xylylsäuren 0,225 g Methyl-terephtalsäure 0,055 g Xylenol 0,200 g Toluchinon 2,5 g Harze	entsprechend . .	3,2 g	„
3,3 g Essigsäure, entsprechend		6,6 g	„
0,27 g Ameisensäure, entsprechend		0,7 g	„
		28,5 g	„

[1]) *R. H. C. Neville* und *A. Winther*, B. **15**, 2979 (1882), Smp. 124—125°.
[2]) *R. H. C. Neville* und *A. Winther*, loc. cit.
[3]) *T. Kumagai*, *R. Wolffenstein*, B. **41**, 298 (1908).
[4]) Helv. **8**, 81 (1925).

Dazu ist noch zu bemerken, dass die Aldehydausbeute bei der gewöhnlichen Versuchsanordnung niedrig ausfällt, weil die Aldehyde an der Kathode zu Pinakonen reduziert werden, die dann im „Harz“ stecken bleiben und dadurch der Beobachtung und Messung entgehen. In der Tat liess sich die Ausbeute an Xylylaldehyden durch Anwendung eines Diaphragmas aufs Doppelte steigern, ohne dass die andern Produkte merklich abgenommen hätten.

Die elektrochemische Oxydation des 2,4-Dimethyl-benzo-nitrils-(1). (m-Xylylsäure-nitrils)

1. Einleitung.

Fr. Fichter und *Gustav Grisard*[1]) haben gezeigt, dass p-Tolunitril an der Anode mit der für elektrochemische Oxydationen aromatischer Verbindungen bemerkenswert hohen Stoffausbeute von 44,6 % zu p-Cyan-benzoesäure oxydiert wird, wobei die Aldehydstufe übersprungen wird. Sie haben daraus den Schluss gezogen, dass eine p-ständige Cyangruppe die Elektro-oxydation von Methyl zu Carboxyl besonders begünstigt.

Um diesen Schluss an einem weiteren Beispiel zu prüfen, haben wir das 2,4-Dimethyl-benzo-nitril-(1) I (m-Xylylsäure-nitril) der elektrochemischen Oxydation unterworfen und die Natur der entstandenen 4-Cyan-m-toluylsäure IV durch eine unabhängige Synthese bewiesen.

2. Elektrolysen ohne Diaphragma.

2,4-Dimethyl-benzo-nitril-(1), dargestellt nach *W. Birukoff*[2]) aus m-Xylidin durch Ersatz der Aminogruppe durch Cyan nach *Sandmeyer*, Smp. 24°[3]), Sdp. $_{12\ mm}$ 99°[4]), wurde mit Hilfe des Netzmittels Invadin B[5]) der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel in verdünnter Schwefelsäure verteilt; wir haben diese Arbeitsweise der Anwendung von Aceton, das *Fichter* und *Grisard* benützt haben, vorgezogen.

Ein Versuch mit 6,5 g Nitril (= 0,05 Mol) in 450 cm³ 0,5-n. H_2SO_4 (Anode Bleitopf, Kathode Zinnrührer, anodische Stromdichte 0,028 Amp./cm², Strommenge 804 Amp.-Min. entsprechend 10 Faraday auf 1 Mol Nitril) ergab ein braunes schmieriges Öl, das bei der Destillation der sauren Lösung mit Wasserdampf etwas unverändertes Nitril und einige mg eines Aldehyds lieferte, während aus dem dunkeln Rückstand keine krystallisierten Stoffe zu isolieren waren. Die wässrige Lösung wurde hierauf mit überschüssigem Alkali versetzt und von neuem mit Wasserdampf destilliert; dabei ging 2,4-Dimethyl-benzylamin-(1) II über, das mit Benzoylchlorid in das Benzoyl-[2,4-

[1]) Helv. **4**, 928 (1921).

[2]) A. **240**, 286 (1887); B. **20**, 870 (1887).

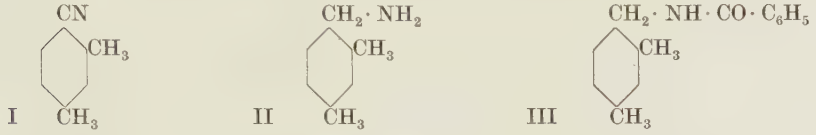
[3]) *W. Hinrichsen*, B. **21**, 3083 (1888), Smp. 23—25°.

[4]) *V. Grignard, E. Bellet, Ch. Courtot*, Sdp. $_{16\ mm}$ 110—112°, Ann. chim. [9] **4**, 45 (1915).

[5]) Vgl. *Fichter* und *Guido Schetty*, Helv. **20**, 151 (1937).

dimethyl-benzylamin] III verwandelt wurde. Weisse verfilzte Nädelchen aus Essigester + Petroläther, Smp. 97,5—98° [1]). Ausbeute 1,8 g.

5,124 mg Subst. gaben 0,273 cm³ N_2 (24°, 737 mm)
$C_{16}H_{17}ON$ Ber. N 5,86 Gef. N 5,94%



Es war also eine von uns nicht beabsichtigte Reduktion eingetreten, die auch durch Verwendung von Silberkathoden nicht ausgeschlossen werden konnte.

3. Elektrolysen mit Diaphragma.

Wir waren somit gezwungen, ein Tondiaphragma anzuwenden, wodurch der Nachteil des Verlustes an Material durch Diffusion in den Kathodenraum sowie der stärkeren Erwärmung infolge der Erhöhung des Widerstandes eintrat.

Die Bleitopfanode stand in fliessendem Wasser; in ihren Holzdeckel passte die kathodische Tonzelle, die am Boden durchbohrt war, so dass ein Glasrohr eingekittet werden konnte, durch welches die Achse des Glasrührers in den unteren Teil des Topfes reichte. Der Katholyt wird durch ein wasserdurchströmtes Blei-U-rohr gekühlt, das als Kathode dient. Durch richtige Einstellung der Kühlwassergeschwindigkeit innen und aussen gelingt es, die Temperatur des Anolyten auf 25—30° einzustellen und aufrecht zu erhalten; sinkt sie, so friert das 2,4-Dimethyl-benzonitril aus und entgeht der Oxydation, steigt sie, so droht die Gefahr der Verseifung der Nitrilgruppe.

Anolyt: 33 g 2,4-Dimethyl-benzo-nitril-(1) (= 0,25 Mol), 350 cm³ 0,1-n. H_2SO_4, 20 cm³ 5-proz. Invadin-B-lösung. Stromstärke 9,5 Amp., anodische Stromdichte 0,034 Amp./cm²; Strommenge 8846 Amp.-Min. entspr. 22 Faraday auf 1 Mol Nitril.

Katholyt: 100 cm³ 2-n. H_2SO_4, muss von Zeit zu Zeit ergänzt werden.

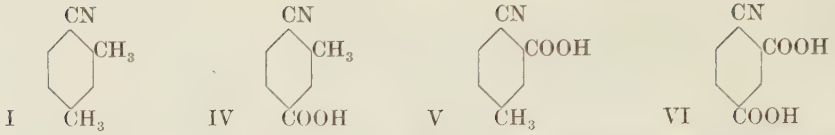
Der gelb gefärbte Anolyt wird vom Bleischlamm abfiltriert, mit Äther ausgezogen und das erhaltene Öl mit Wasserdampf destilliert, wobei unverbrauchtes Nitril übergeht; Aldehyde, Säuren, Phenole oder Chinone waren im Destillat nicht aufzufinden. Der nicht flüchtige Anteil erstarrt beim Abkühlen zu einer braunen, von etwas Harz[2]) durchsetzten Krystallmasse, aus der nach Aufstreichen auf Ton eine Säure durch Sublimation gewonnen wurde; gelblich-weisse Nadeln vom Smp. 208°, die nach Umkrystallisieren aus Essigester + Petroläther rein weiss wurden und dann bei 212° (215° korr.) schmolzen, aber, wie die Elementaranalyse bewies, noch nicht rein waren.

4. Ermittlung der Strukturformel des Oxydationsprodukts.

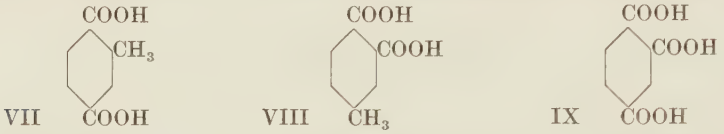
Durch Oxydation von 2,4-Dimethyl-benzo-nitril-(1) I konnten folgende drei Nitrilsäuren (IV, V oder VI) entstehen:

[1]) *W. Hinrichsen*, B. **22**, 122 (1889).

[2]) Das Harz ist indifferenter Natur, es wird von Natronlauge nicht gelöst.



Keine derselben ist in der Literatur beschrieben, wohl aber sind ihre Verseifungsprodukte Methyl-terephtalsäure VII, 4-Methyl-phtalsäure VIII und Trimellitsäure IX bekannt:



Smp. 320—330°, sublim. [1]) Smp. 152° [2]) Smp. 221° [3])

Wir verseiften darum 0,05 g der durch anodische Oxydation erhaltenen, noch unreinen Nitrilsäure mit starker Kalilauge und erhielten so unter Entweichen von Ammoniak eine scheinbar amorph ausfallende, schwer lösliche Säure, die nach dem Sublimieren bei 315° schmolz; Misch-Schmelzpunkt mit Methyl-terephtalsäure 315 bis 325°. Damit ist die Formel IV, 3-Methyl-4-cyan-benzol-carbonsäure-(1) (4-Cyan-m-toluylsäure) für das Produkt der anodischen Oxydation des 2,4-Dimethyl-benzo-nitrils-(1) bewiesen.

5. Reinigung der 3-Methyl-4-cyan-benzol-carbonsäure-(1) (4-Cyan-m-toluylsäure).

Die mit Kaliumbicarbonat genau neutralisierte Lösung der 4-Cyan-m-toluylsäure wurde mit Cadmiumsulfatlösung versetzt, worauf nach kurzer Zeit ein Krystallbrei ausfiel. Umkrystallisieren aus Wasser lieferte mikroskopisch kleine, seideglänzende Nädelchen. Das Krystallwasser wurde durch 5-stündiges Erhitzen im Vakuum auf 130° vertrieben.

4,913; 4,086 mg Subst. gaben 2,344; 1,981 mg $CdSO_4$
$(C_9H_6O_2N)_2Cd$ Ber. Cd 25,99 Gef. Cd 25,73; 26,14%

Die aus dem krystallisierten Cadmiumsalz freigemachte Säure wurde sublimiert; sie schmolz dann scharf bei 216° (220° korr.).

2,691 mg Subst. gaben 6,577 mg CO_2 und 1,083 mg H_2O
2,649 mg Subst. gaben 0,193 cm³ N_2 (22°, 738 mm)
$C_9H_7O_2N$ Ber. C 67,05 H 4,38 N 8,70%
Gef. „ 66,66 „ 4,51 „ 8,19%

Zur weiteren Charakterisierung der 4-Cyan-m-toluylsäure stellten wir das unlösliche Silbersalz und daraus durch Erwärmen mit überschüssigem Methyljodid am Rückflusskühler den 4-Cyan-m-toluylsäure-methylester dar, der aus Benzol + Petroläther in weissen

[1]) *W. H. Bentley, W. H. Perkin jr.*, Soc. **71**, 160 (1897).
[2]) *St. v. Niementowski*, M. **12**, 625 (1892).
[3]) *M. Freund, K. Fleischer*, A. **373**, 321 (1910).

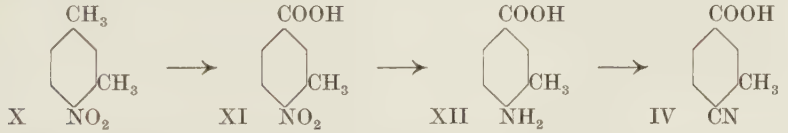
Nadeln herauskam, die nach Umkrystallisieren aus Essigester + Petroläther weisse Spiesse vom Smp. 81° bildeten.

3,910; 3,885 mg Subst. gaben 9,840; 9,760 mg CO_2 und 1,830; 1,825 mg H_2O
4,250; 3,465; 2,874 mg Subst. gaben 0,3165; 0,2626; 0,214 cm³ N_2 (24°; 719 mm; 25°, 719 mm; 25°, 741 mm)

$C_{10}H_9O_2N$ Ber. C 68,54 H 5,18 N 8,00%
Gef. „ 68,64; 68,52 „ 5,24; 5,26 „ 8,09; 8,21; 8,33%

6. Synthese der 3-Methyl-4-cyan-benzolcarbonsäure-(1) (4-Cyan-m-toluylsäure).

2,2 g 3-Methyl-4-amino-benzoesäure-(1) XII, dargestellt durch Reduktion der aus 4-Nitro-m-xylol X nach *Beilstein* und *Kreusler*[1]) gewonnenen 4-Nitro-m-toluylsäure XI, wurden in salzsaurer Lösung diazotiert und dann mit Kupfer(I)cyanid in der Hitze umgesetzt. Dem erhaltenen braun-grauen Niederschlag wurde die 4-Cyan-m-toluylsäure durch Äther entzogen; Ausbeute 1,93 g = 82,5% der Theorie.



Das Präparat wurde zur Reinigung in das Cadmiumsalz übergeführt. Zuerst wurde das wasserhaltige und dann das wasserfreie Salz analysiert.

5,209; 4,001 mg wasserhaltige Subst. gaben 2,019; 1,538 mg $CdSO_4$
0,4781 g wasserhaltige Subst. verloren bei 130° 0,0943 g H_2O

$(C_9H_6O_2N)_2Cd + 6\,H_2O$ Ber. Cd 20,79 H_2O 19,99%
Gef. „ 20,90; 20,73 „ 19,72%

7,850 mg wasserfreie Subst. gaben 3,678 mg $CdSO_4$
$(C_9H_6O_2N)_2Cd$ Ber. Cd 25,99 Gef. Cd 25,26%

Die aus dem Cadmiumsalz freigemachte Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Pseudocumol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther scharf bei 216° (220° korr.); Misch-Schmelzpunkt mit der elektrochemisch gewonnenen Säure 216°.

4,195; 3,800 mg Subst. gaben 10,280; 9,325 mg CO_2 und 1,610; 1,475 mg H_2O
4,700; 4,295 mg Subst. gaben 0,3631; 0,340 cm³ N_2 (17°, 718 mm; 23°, 744 mm)

$C_9H_7O_2N$ Ber. C 67,05 H 4,38 N 8,70%
Gef. „ 66,83; 66,93 „ 4,29; 4,34 „ 8,59; 8,93%

Die 4-Cyan-m-toluylsäure krystallisiert aus Essigester + Petroläther in kleinen monosymmetrischen Prismen; in Wasser, Benzol und Petroläther löst sie sich schwer, in Essigester leichter, am leichtesten in Äther. Wenn sie vorgereinigt ist, lässt sie sich unzersetzt im Vakuum sublimieren. Mit Wasserdampf ist sie kaum flüchtig.

[1]) A. **144**, 168 (1867).

Der wie oben (Abschnitt 5) dargestellte 4-Cyan-m-toluylsäure-methylester unterschied sich in keiner Weise von dem aus der elektrochemisch gewonnenen Säure erhaltenen Ester. Lässt sich bequem durch Destillation mit Wasserdampf reinigen. Smp. 81°, Misch-Smp. 81°.

3,980; 4,100 mg Subst. gaben 9,945; 10,265 mg CO_2 und 1,965; 1,995 mg H_2O
4,280; 4,255 mg Subst. gaben 0,3214; 0,3214 cm³ N_2 (23°, 728 mm; 23° 728 mm)

$C_{10}H_9O_2N$ Ber. C 68,54 H 5,18 N 8,00%
Gef. „ 68,15; 68,28 „ 5,52; 5,44 „ 8,29; 8,34%

Der analog dargestellte 4-Cyan-m-toluylsäure-äthylester erstarrte nach der Destillation mit Wasserdampf und schmolz bei 52°.

3,945 mg Subst. gaben 0,2578 cm³ N_2 (18°, 717 mm)
$C_{11}H_{11}O_2N$ Ber. N 7,41 Gef. N 7,23%

7. Zusammenfassung.

a) Bei der elektrochemischen Oxydation von 2,4-Dimethylbenzo-nitril-(1) entsteht als einziges Produkt die 3-Methyl-4-cyanbenzol-carbonsäure-(1) = 4-Cyan-m-toluylsäure, womit die Beobachtungen von *Fichter* und *Grisard* über den günstigen Einfluss einer p-ständigen Cyangruppe auf die anodische Oxydation von Methyl zu Carboxyl bestätigt werden.

b) Die Ausbeute bei diesen mit Hilfe von Invadin B, aber ohne Aceton durchgeführten Versuchen beläuft sich auf über 12% der theoretischen, bei der anodischen Stromdichte von ca. 0,03 Amp./cm². Erhöht man die Stromdichte, so tritt Verharzung ein; erniedrigt man sie, so erhält man ein reineres Produkt, aber in geringerer Ausbeute.

c) Die Strukturformel der 4-Cyan-m-toluylsäure wurde durch eine unabhängige Synthese bewiesen.

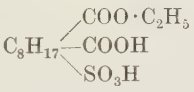
Die elektrochemische Oxydation des Pinen's.

1. Einleitung.

Wir hatten schon öfters Veranlassung, darauf hinzuweisen, dass in der älteren organisch-elektrochemischen Literatur zahlreiche Irrtümer stecken. In dem Bestreben, hier weiter Ordnung zu schaffen und die gutgläubige Weitergabe falscher Behauptungen in Handbüchern und Zusammenstellungen zu unterbinden, haben wir die aus dem Jahre 1880 stammende Veröffentlichung von *A. Renard*[1]) über die Elektro-oxydation des Terpentinöls einer kritischen Nacharbeit unterzogen.

Renard hat Terpentinöl in einer Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Alkohol elektrolysiert. Der Alkohol sollte eine homogene Lösung ergeben; aber abgesehen von dieser nützlichen Wirkung eignet sich das Äthanol wegen seiner grossen Oxydierbarkeit schlecht zu derartigen Versuchen, weil man schwer übersieht, welcher Stromanteil auf die eigentlich beabsichtigte Elektro-oxydation entfällt. Auch die Wahl der Schwefelsäure als Elektrolyt lässt Verwicklungen voraussehen, weil das reaktionsfähige Pinen unter dem Einfluss von Säuren, namentlich in der Wärme, sich hydratisiert und isomerisiert[2]); an der Anode aber spielen sich die Reaktionen meist so ab, wie sie rein chemisch nur durch Erwärmung zustande kommen, auch wenn bei der Elektrolyse in der Lösung selbst keine besonders hohe Temperatur auftritt[3]).

Von den von *A. Renard* aufgezählten Reaktionsprodukten: Kolophonium, Cymol Terpentinöl-monohydrat $C_{10}H_{18}O$ und einer Sulfosäure $C_{12}H_{24}O_7S$, lässt sich das Terpentinöl-monohydrat ausscheiden als Ergebnis einer Hydratation; von Kolophonium ist schwer zu erkennen, ob es im verwendeten Terpentinöl schon enthalten war; das Cymol ist wenigstens formelmässig ein Oxydationsprodukt; endlich erscheint die Sulfosäure, deren Formel *Renard* zu



auflöst, als Oxydations- und Sulfurierungsprodukt.

Wir haben die Versuche *Renard*'s unter verschiedenen Bedingungen wiederholt und den Verlauf der Elektro-oxydation des Pinens weitgehend aufgeklärt.

2. Elektro-oxydation einer Emulsion von Pinen in wässr. Schwefelsäure.

Ähnlich wie bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen[4]) haben wir Pinen (I) in verdünnter Schwefelsäure durch Zugabe von Invadin B der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel als Emulgator fein verteilt und unter lebhaftem Rühren an einer Bleidioxydanode oxydiert.

[1]) C. r. **90**, 531 (1880); B. **13**, 932 (1880).
[2]) *R. W. Charlton, A. R. Day*, Ind. Eng. Chem. **29**, 921 (1937).
[3]) Helv. **13**, 89 (1930).
[4]) Helv. **18**, 832 (1935); **20**, 150 (1937).

68 g Pinen[1]), 500 cm³ 0,5-n. H_2SO_4 und 50 cm³ Invadin B (5-proz. Lösung) wurden mit einer Stromdichte von 0,028 Amp./cm² und einer Strommenge von 7 Faraday auf 1 Mol $C_{10}H_{16}$ elektro-oxydiert. Der klare, nur noch wenige Öltropfen enthaltende Elektrolyt wurde mit Äther extrahiert. Der ätherischen Lösung wurden die sauren Bestandteile (a) durch Schütteln mit wässriger Natriumbicarbonatlösung entzogen; die entsäuerte Ätherlösung hinterliess nach dem Verjagen des Äthers ein indifferentes Öl (b).

a) Die Bicarbonatlösung ergab nach kräftigem Ansäuern bei der Extraktion mit Äther Ameisensäure und Terebinsäure (VII). Die letztere bildete nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser monosymmetrische Prismen vom Smp. 174° [2]).

4,085; 4,495 mg Subst. gaben 7,995; 8,785 mg CO_2 und 2,315; 2,505 mg H_2O

$C_7H_{10}O_4$ Ber. C 53,14 H 6,37%
Gef. „ 53,38; 53,30 „ 6,34; 6,24%

Silbersalz, aus heissem Wasser umkrystallisiert.

3,022; 2,771 mg Subst. gaben 1,259; 1,143 mg Ag

$C_7H_9O_4Ag$ Ber. Ag. 40,72 Gef. Ag 41,66; 41,24%

Terebinsäure entsteht als eines der Endprodukte des oxydativen Abbaus von Pinen mit verschiedenen Oxydationsmitteln wie Salpetersäure oder Chromtrioxyd; die elektrochemische Oxydation hat hier nicht spezifisch gewirkt.

b) Beim Destillieren des indifferenten Öls erhielten wir, ausser einem Vorlauf von wenigen Tropfen unveränderten Pinens und einem noch geringeren Nachlauf, 1,5 cm³ eines Öles vom Sdp. 170—180° mit dem charakteristischen Geruch des p-Cymols (II). Beim Schütteln mit Selenoxychlorid, mit dem Cymol ein flüssiges Additionsprodukt bildet[3]), schieden sich Nebenbestandteile als kleine braunschwarze Schicht ab; das Additionsprodukt wurde mit Natriumcarbonat zersetzt, das freigemachte Cymol mit Wasserdampf destilliert und über Natriummetall fraktioniert. Sdp. 174—176°.

4,185; 4,405 mg Subst. gaben 13,615; 14,340 mg CO_2 und 3,920; 4,160 mg H_2O

$C_{10}H_{14}$ Ber. C 89,48 H 10,52%
Gef. „ 88,73; 88,78 „ 10,48; 10,57%

$n_D^{20} = 1{,}4875$ [4])

Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd gab das Cymol die leicht erkennbare Terephtalsäure.

p-Cymol entsteht rein chemisch aus Terpenen durch Verlust von zwei Wasserstoffatomen, der unter anderem schon durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure bewirkt werden kann; seine Bildung bei der anodischen Oxydation in schwefelsaurer Emulsion hat darum nichts Überraschendes an sich.

[1]) von *Schering-Kahlbaum* A. G., Berlin, $[\alpha]_D^{20°} = +39{,}7°$, Sdp. $_{740mm}$ 155—159°.
[2]) *Fittig, Mielk*, A. **180**, 51 (1876).
[3]) *Victor Lehner*, Am. P. 1 385 081 (1921); C. **1922**, IV. 618.
[4]) *v. Auwers*, A. **419**, 114 (1919), $n_D^{20} = 1{,}4883$—$1{,}4903$.

3. Elektro-oxydation von Pinen in alkoholischer Schwefelsäure.

Die nach der Vorschrift von *Renard* hergestellte Mischung von 25 cm³ Pinen, 80 cm³ Alkohol und 20 cm³ 50-proz. Schwefelsäure gab keine klare Lösung; ein Teil des Pinens schwimmt oben auf. Elektrolysiert man das Gemisch in einem zylindrischen, von aussen mit Wasser gekühlten Gefäss zwischen Platinelektroden mit 2 Amp. Stromstärke (anodische Stromdichte 0,08 Amp./cm²), so verschwindet die Ölschicht nach 24 Stunden. Die Strommenge beträgt dann 11,3 Faraday auf 1 Mol Pinen. Der Elektrolyt, eine schwarze Flüssigkeit, wurde nun mit dem doppelten Volumen Wasser zersetzt und die sich abscheidende dunkle Ölschicht abgehoben. Von der Verarbeitung der wässrigen Schicht wird unten in Abschnitt 4 die Rede sein.

Das schwarze Öl wurde durch Destillation mit Wasserdampf getrennt in einen flüchtigen Anteil a und einen Rückstand b.

a) Flüchtiger Anteil.

Das mit Wasserdampf übergetrieben schwach gelbe Öl, 70 g aus ca. 130 g Pinen (6 Elektrolysen), ergab nach dem Trocknen einen geringen Vorlauf von Essigsäure-äthylester und unverändertem Pinen; dann folgten drei Fraktionen:

I. Sdp.$_{10\ mm}$ 59—64°; II. Sdp.$_{10\ mm}$ 66—71°; III. Sdp.$_{10\ mm}$ 99—102°; Sdp.$_{740\ mm}$ 212°

Fraktion I besteht aus *Dipenten* (III), dem freilich noch Sauerstoffverbindungen beigemengt sind (C 85,22 statt 88,16, H 11,12 statt 11,84%, D_{21}^{21} 0,8746 statt 0,8402[1]), n_D^{21} 1,4774 statt 1,4764). Dass es sich aber um Dipenten handelt, wird bewiesen durch die glatte Bildung von Dipenten-tetrabromid beim Bromieren in ätherischer Lösung. Weisse Blättchen vom Smp. 123° aus Chloroform + Petroläther[2]).

4,430; 4,250 mg Subst. gaben 4,225; 4,075 mg CO_2 und 1,380; 1,295 mg H_2O
0,1097 g Subst. gaben 0,1796 g AgBr

$C_{10}H_{16}Br_4$	Ber. C 26,33;	H 3,54	Br 70,13%
	Gef. „ 26,01; 26,15	„ 3,48; 3,41	„ 69,67%

Fraktion II. Farblose, campherähnlich riechende Flüssigkeit, enthält hauptsächlich Cineol (IV) $C_{10}H_{18}O$ neben Dipenten, so dass die Elementaranalysen zu hohe Kohlenstoffwerte ergaben (Gef. C 82,63, H 11,37 statt C 77,85, H 11,77%; $D_{19,5}^{19,5} = 0{,}9030$ statt 0,92297). Die Natur der Substanz als Cineol wurde sichergestellt durch Bildung des spezifischen[3]) Additionsproduktes[4]) mit Jodol (= Tetrajod-pyrrol), gelbgrüne Krystalle, Smp. 112° (unter Zersetzung).

Fraktion III bildet eine angenehm blütenartig riechende, ziemlich viskose Flüssigkeit und zeigt noch schwache optische Aktivität

[1]) *Brühl*, Soc. **91**, 121 (1907).
[2]) *Wallach, Brass*, A. **225**, 311 (1884), Smp. 125—126°.
[3]) *R. Wasicky, E. Gmach*, C. **1935**, I, 1095.
[4]) *Bertram, Wahlbaum*, Arch. Pharm. **235**, 176 (1897); *Hirschsohn*, C. **1893**, I, 503, 667.

($[\alpha]_D$ = + 8,5° in Alkohol). Es handelt sich um α-Terpineol (V) $C_{10}H_{18}O$[1]), bewiesen durch die Bildung des Nitrosochlorids beim Schütteln mit Amylnitrit und konz. Salzsäure, das nach dem Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol bei 108° schmolz[2]).

4,410; 4,565 mg Subst. gaben 8,976; 9,265 mg CO_2 und 3,315; 3,395 mg H_2O
4,315; 3,796 mg Subst. gaben 0,2504; 0,2259 cm³ N_2 (21°, 723 mm; 24°, 723 mm)

$C_{10}H_{18}O_2NCl$ Ber. C 54,64 H 8,26 N 6,38%
Gef. „ 55,50; 55,35 „ 8,41; 8,32 „ 6,57; 6,52%

Der Carbanilsäure-ester unseres Präparates, Smp. 111—113°[3]) zeigte mit einem aus käuflichem α-Terpineol dargestellten Muster keine Schmelzpunktserniedrigung.

b) Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil.

Harzartiges Gemisch, das unter 0,01 mm Druck ein bräunliches Öl vom Sdp. 120—130° übergehen liess, während der Rückstand im Kolben sich zersetzte. Noch nicht identifiziert.

4. Die angebliche Sulfodicarbonsäure Renard's.

Bei früherer Gelegenheit[4]) wurde gezeigt, dass die vermutete in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an der Anode eintretende Sulfurierung des Toluols auf Irrtum beruht, indem aus Alkohol und Schwefelsäure Äthyl-schwefelsäure entsteht, deren Bariumsalz infolge ungenügender Reinheit und auf Grund vorgefasster Meinung nicht erkannt wurde. Genau derselbe Irrtum liegt auch hier vor.

Die wässrige Schicht wurde mit Äther erschöpfend ausgezogen; von den in Äther löslichen Stoffen soll unten die Rede sein.

Die wässrige Lösung wurde mit Bariumhydroxyd neutralisiert, vom Bariumsulfat getrennt und zur Krystallisation eingedampft. Der so erhaltene noch bräunliche Krystallbrei wurde auf Ton von der Mutterlauge befreit und aus Wasser umkrystallisiert. Die Analyse beweist, dass das mit 2 Molekeln Wasser krystallisierende Bariumsalz der Äthyl-schwefelsäure vorlag.

0,1565 g Subst. gaben 0,1644 g $BaSO_4$ (S-Bestimmung)
0,1335; 0,1631 g Subst. gaben 0,0726; 0,0899 g $BaSO_4$ (Ba··-Bestimmung)

$(C_2H_5O_4S)_2Ba + 2\,H_2O$ Ber. S 15,14 Ba 32,44% Ba:S = 1:2
Gef. „ 14,43 „ 32,00; 32,44% „ = 1:1,93; 1:1,90

In der ätherischen Lösung steckte einerseits Terebinsäure (VII) vom Smp. 174° (s. o.), und andererseits cis-Terpin (VI), das nach längerem Stehen aus Wasser Krystalle des Hydrats $C_{10}H_{20}O + H_2O$ bildete, die bei 112—115° schmolzen[5]).

4,500; 4,245 mg Subst. gaben 10,315; 9,750 mg CO_2 und 4,655; 4,420 mg H_2O

$C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$ Ber. C 63,10 H 11,66%
Gef. „ 62,51; 62,64 „ 11,57; 11,65%

[1]) Sdp. $_{10\ mm}$ 98—99°, *Stephan, Helle*, B. **35**, 2149 (1902), für inaktives α-Terpineol. Unser Terpineol war nicht frei von Cineol und wurde darum nicht fest.

[2]) *Wallach*, A. **360**, 90 (1908), Smp. 107—108°.

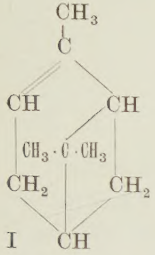
[3]) *Wallach*, A. **275**, 104 (1893).

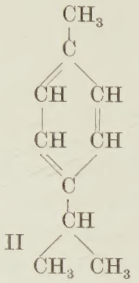
[4]) *F. Fichter, H. E. Suenderhauf* und *A. Goldach*, Helv. **14**, 249 (1931).

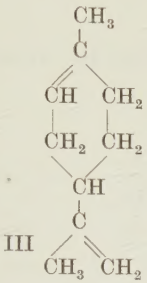
[5]) *Wallach*, A. **230**, 248 (1885), Smp. 116—117°.

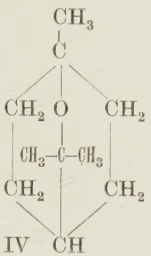
5. Zusammenfassung.

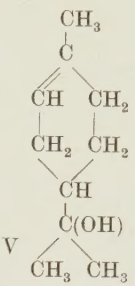
Wir stellen einerseits die Formeln der erhaltenen Verbindungen zusammen:

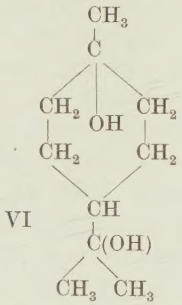

I

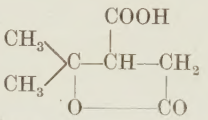

II


III


IV


V


VI


VII

und andererseits die Resultate von *Renard* den unseren gegenüber:

Renard:	*unsere Ergebnisse:*
Cymol	Cymol $C_{10}H_{14}$ II
	Dipenten $C_{10}H_{16}$ III
Alkohol $C_{10}H_{18}O$ Sdp. 210—214°	Cineol $C_{10}H_{18}O$ IV
	α-Terpineol $C_{10}H_{18}O$ V
Sulfosäure $C_{12}H_{24}O_7S$	Äthyl-schwefelsäure $C_2H_6O_4S$
Terpin	Terpin-hydrat $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$ VI
	Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ VII
Harz	Harz

Wie man aus den Formeln der Reaktionsprodukte ersieht, sind nur Cymol und Terebinsäure als eigentliche Oxydationsprodukte des Pinens zu bezeichnen, während Dipenten durch Umlagerung, Cineol, α-Terpineol und Terpin-hydrat aber durch Hydratation entstanden sind. Besondere Versuche haben uns gezeigt, dass diese Hydratation durch den elektrischen Strom bzw. durch die erzeugte Konzentrationssteigerung der Säure an der Anode und durch die Erwärmung sehr begünstigt wird gegenüber Ansätzen, wo dieselben Komponenten in denselben Mengenverhältnissen bei derselben in der Lösung gemessenen Temperatur gleich lang standen.

Curriculum vitae.

Ich, *Guido Schetty* von Basel, wurde als Sohn des Hugo Schetty, Techniker, und seiner Gattin Marie, geb. Strübin, am 10. Dezember 1912 in Rimini (Italien) geboren. Ich absolvierte drei Jahre Primarschule in Muttenz, dann ein Jahr Primarschule in Basel und schliesslich acht Jahre Untere und Obere Realschule, wo ich im April 1931 das Maturitätszeugnis erwarb. Darauf begann ich meine Chemiestudien an der Anstalt für Anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und bestand im November 1933 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie. Ende Wintersemester 1933/34 bis Ende Wintersemester 1934/35 arbeitete ich im organischen Laboratorium bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe und legte im Februar 1935 das Vorexamen in organischer Chemie ab. Anschliessend begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter die vorliegende Arbeit, die im Februar 1937 ihren Abschluss fand.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, E. Berger, Fr. Bürki, S. Edlbacher, H. Erlenmeyer, H. Fischer, Fr. Fichter, L. Ganz, A. Hagenbach, Fr. Leuthardt, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, J. Staehelin und H. Zickendraht.

Allen diesen Herren danke ich bestens für ihre Bemühungen. Meinen besondern Dank aber spreche ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter für die vielen wertvollen Ratschläge und Anregungen aus.